

SÉRIE A, N° 885

N° D'ORDRE :

1700

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. LEROIDE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE PARIS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
ÉTHERS-SELS- α -DISUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 novembre 1921 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

J. PERRIN..... } *Examineurs.*

BLAISE..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

SÉRIE A, N° 885

N° D'ORDRE :

1700

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. LEROIDE

INGÉNIEUR-CHIMISTE

CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE PARIS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES
ÉTHERS-SELS- $\alpha\alpha$ -DISUBSTITUÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 novembre 1921 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER *Président.*

J. PERRIN
BLAISE } *Examineurs.*



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.

<i>Professeurs</i>	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	CL. GUICHARD....	Géométrie supérieure.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON.....	Physique théorique et physique céleste.
	DRACH.....	Mathématiques générales.
	CH. FABRY.....	Physique. —
	CHARLES PÉREZ ...	Zoologie, anatomie, physiol. comparée
	N....	Botanique.
	N....	Physique.
LEDUC.....	Physique.	
HEROUARD.....	Zoologie.	
LÉON BERTRAND...	Géologie.	
RÉMY PERRIER ...	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	
LESPIEAU.....	Chimie.	
SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).	
RABAUD.....	Biologie expérimentale.	
PORTIER.....	Physiologie.	
BLAISE.....	Chimie organique.	
PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).	
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A MONSIEUR A. HALLER

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA SORBONNE

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE PARIS.

Témoignage de vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR M. HANRIOT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
PROFESSEUR DE CHIMIE ANALYTIQUE A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE PARIS
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DES ESSAIS A LA MONNAIE

Hommage respectueux.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES ÉTHERS-SELS $\alpha\alpha$ DISUBSTITUÉS

Par M. J. LEROIDE

INTRODUCTION

L'influence des substitutions en α dans la molécule des éthers-sels est connue depuis longtemps.

Elle se traduit, dans un grand nombre de cas, par une diminution de la vitesse de réaction et conduit assez péniblement à la préparation du produit qu'on doit normalement obtenir.

C'est ainsi que la saponification et l'éthérification des éthers-sels et des acides est plus difficile à réaliser que celles des corps correspondants non substitués; la transformation des éthers-sels en amides n'est pas non plus une opération aisée. Nous n'en donnerons qu'un exemple, le plus caractéristique, la formation du campholate d'éthyle et sa saponification, la transformation de l'éther campholique en amide ⁽¹⁾.

J'avais en commençant ce travail, l'intention de préparer les alcools tertiaires dérivés de la fénone. Mais, si les magné-

(1) GUERBET, *Annales de Chimie et Physique*, 7^e série, t. IV, p. 291.

siens arylés conduisent au résultat cherché, les magnésiens aliphatiques donnent seulement l'alcool secondaire correspondant à la cétone employée, il y a réduction et formation de fénol.

J'ai pensé que cette réduction pouvait être liée à la constitution de la cétone mise en œuvre, et j'ai cherché si des cétones analogues se conduisaient de la même façon.

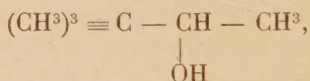
On connaît déjà un exemple; en effet, Mme Ramart a

montré que les cétones du type
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \searrow \\ \text{R} \rightarrow \text{C} - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 condui-

sent aux alcools
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \searrow \\ \text{R} \rightarrow \text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$$
 lorsqu'on les traite par

l'iodure de propyl-magnésium ⁽¹⁾.

J'ai constaté que la pinacolone traitée par un magnésien propylique donne de l'alcool pinacolique



et que la camphénylone qui possède un carbone bisubstitué au voisinage de la fonction cétone donne, dans les mêmes conditions, le camphénylrol.

Il est bien entendu que cette réaction d'hydrogénation n'est pas particulière aux cétones bisubstituées, elle se produit également dans d'autres cas, mais ici, elle est particulièrement importante.

Je rappellerai que M. Grignard a obtenu de l'alcool benzylique et de l'isoamylène dans l'action du bromure d'isoamylmagnésium sur l'aldéhyde benzoïque ⁽²⁾; que Jositsch, dans l'action des magnésiens sur le chloral a obtenu l'alcool pri-

⁽¹⁾ Mme RAMART-LUCAS, *Annales de Chimie et Physique*, t. VIII, p. 352.

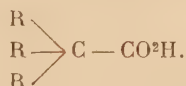
⁽²⁾ GRIGNARD, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 336.

maire ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$)⁽¹⁾ et que MM. Sabatier et Mailhe ont préparé du benzhydrol par l'action du chlorure de cyclohexylmagnésium sur la benzophénone⁽²⁾.

Enfin, le camphre, qui possède pourtant des hydrogènes acides au voisinage de la fonction cétone, conduit dans certaines conditions au bornéol. On pourrait citer encore bien des exemples semblables.

Mais, s'il est possible de préparer des alcools secondaires à partir de certaines cétones $\alpha\alpha$ disubstituées, il y a lieu de penser que les éthers-sels possédant une constitution analogue, conduiront transitoirement, au contact des magnésiens aliphatiques, à des cétones. Celles-ci, sous l'influence d'un excès de réactif, donneront l'alcool secondaire correspondant au magnésien employé.

L'expérience vérifie cette hypothèse et nous en donnerons quelques exemples qui auraient pu être beaucoup plus nombreux, car on sait préparer aujourd'hui, grâce aux travaux de M. Haller et de ses élèves⁽³⁾, un grand nombre d'acides du type



Ici encore, cette réaction n'est pas particulière aux éthers-sels du type ci-dessus, elle est simplement beaucoup plus importante que dans les autres cas.

Voici d'ailleurs, à ce dernier égard, quelques exemples de réduction d'éthers-sels.

MM. Guttermann et Maffezoli⁽⁴⁾ ont obtenu l'aldéhyde paratoluïque à partir du bromure de paratolyl-magnésium et du formiate d'éthyle. Bouveault⁽⁵⁾ a constaté que le for-

(1) JOSITSCH, *Soc. chim. russ.*, t. XXXVI, 1904, p. 443.

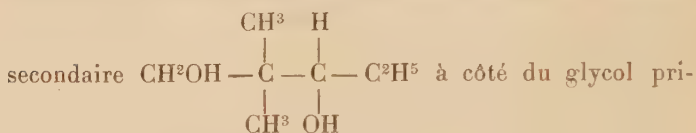
(2) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 84.

(3) HALLER et BAUER, *Ann. de Chim. et Phys.*, 8^e série, t. XXVIII, p. 387.

(4) GUTTERMANN et MAFFEZOLI, *Berichte*, t. XXXIV, 1902, p. 4.152.

(5) BOUVEAULT, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1108.

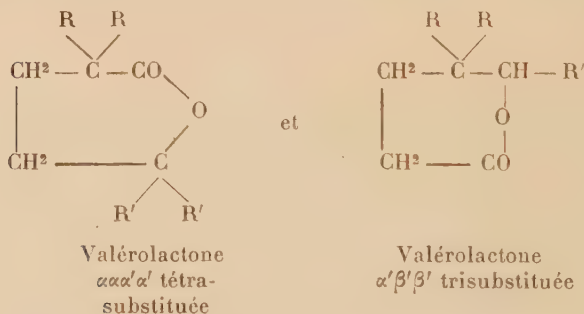
miate d'éthyle donne avec le chlorure de pseudo-butyl-magnésium de l'alcool triméthyléthylique, Letellier⁽¹⁾, encore a montré que l'oxypivalate d'éthyle traité par l'iodure d'éthyl-magnésium donne une certaine quantité d'un glycol primaire



maire tertiaire attendu.

Enfin, on montrera au cours de ce travail que le palmitate de méthyle peut conduire aussi, dans certaines conditions, à un alcool secondaire.

Il était particulièrement intéressant d'examiner cette action des magnésiens sur les éthers-sels d'acides bibasiques $\alpha\alpha$ disubstitués, cela devait conduire comme terme final à des glycols secondaires tertiaires et dans le cas des acides en position γ et δ aux lactones intermédiaires des types suivants.



On sait que M. Blanc a observé des faits analogues dans la réduction des éthers correspondants par le sodium et l'alcool absolu⁽²⁾.

Malheureusement ici, se forme à peu près exclusivement

(¹) LETELLIER, *Comptes rendus*, 1908, t. CXLVI, p. 343.

(²) BLANC, *Bull. Soc. chim.*, 1905, t. XXXIII, 3^e série, p. 879.

la lactone du premier type, l'allo-éther n'ayant sans doute qu'une vitesse de réaction très faible, relativement à celle de l'ortho-éther.

Enfin, il m'a paru intéressant de rechercher quelle est l'influence d'une substitution éther-oxyde ou alcool sur la marche de cette réaction. On verra que cette substitution conduit exclusivement à l'alcool tertiaire et que la réaction conserve son sens primitif.

J'ai employé surtout les magnésiens propyloxyliques qui ont déjà une chaîne un peu longue et donnent dans cette réaction un carbure éthylénique gazeux dont la production est facile à vérifier.

Au point de vue de la présentation de ce travail, j'ai réuni dans une note préliminaire quelques renseignements sur les rendements des magnésiens propyloxyliques et sur la méthode suivie pour analyser les gaz dégagés.

Une première partie est consacrée à l'action des magnésiens sur quelques cétones, une deuxième à celle de ces réactifs sur quelques éthers-sels $\alpha\alpha$ disubstitués. Un troisième chapitre traite de l'action des magnésiens sur les éthers-sels d'acides bibasiques du même type.

Enfin dans une dernière partie l'influence de la fonction éther-oxyde ou de la fonction alcool sur la marche de la réaction est examinée brièvement.

Ce travail a été effectué à l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles de Paris et je tiens à remercier ici, M. Haller, Directeur de cette Ecole, de la grande bienveillance qu'il m'a toujours témoignée et de l'intérêt qu'il a porté à mes recherches, recherches qu'il a d'ailleurs inspirées.

Je prie M. Blaise, professeur de Chimie organique, d'agréer l'expression de ma très vive gratitude pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail exécuté en grande partie dans son service.

Enfin, qu'il me soit permis d'exprimer à M. le professeur Hanriot ma reconnaissance pour les moyens d'action qu'il a

mis largement à ma disposition dans son laboratoire et pour la bienveillance avec laquelle il m'a fait profiter de son expérience.

NOTE PRÉLIMINAIRE

RENDEMENTS EN DÉRIVÉS MAGNÉSIENS.

J'ai étudié seulement les rendements dans la formation des dérivés propyliques. Les conditions du rendement maximum sont celles indiquées par M. Grignard; il est bon toutefois d'éviter de porter l'éther à l'ébullition pendant la formation du magnésien, parce qu'il y a production de quantités importantes de propane et de propylène. Dans une opération mal conduite la perte, de ce fait, peut atteindre 40 o/o du dérivé halogéné mis en œuvre.

Pour déterminer le rendement, j'ai employé la méthode de M. Bodroux ⁽¹⁾; action d'une solution éthérée saturée d'iode sur le magnésien; cette méthode fut déjà utilisée avec succès par M. Jolibois ⁽²⁾.

On a trouvé ainsi pour un magnésien préparé dans les conditions ordinaires :

Chlorure de propyl-magnésium.	Rendement 77 o/o.		
Bromure	»	»	83 o/o.
Iodure	»	»	71 o/o.

Il est nécessaire de déterminer ces rendements, parce que bien des réactions nécessitent l'emploi de plusieurs molécules de magnésien pour une d'éther à transformer. Si bien qu'en ajoutant seulement les quantités théoriques, on introduit fatalement le réactif en masses beaucoup trop faibles, courant ainsi le risque de prendre des produits intermédiaires pour les produits définitifs de la réaction.

⁽¹⁾ BODROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 1.350.

⁽²⁾ JOLIBOIS, *Comptes rendus*, t. CLV, p. 213.

une extrême rapidité, et son action sur les éthers-sels est toujours plus calme que celle du chlorure.

J'indique une fois pour toute la marche suivie dans l'analyse des gaz. Ceux-ci étaient recueillis sur le mercure, débarrassés d'acide carbonique par la potasse, de carbures éthyliques par le brome, d'oxygène par l'acide pyrogallique et la potasse.

La vapeur d'éther qui pouvait exister était enlevée par l'acide sulfurique; le résidu enfin, contenant Azote-propane et éventuellement hydrogène était comburé eudiométriquement. Il y a toujours eu concordance entre la contraction observée et le volume d'acide carbonique formé, ce qui prouve que le gaz résiduaire était exempt d'hydrogène et ne contenait que du propane et de l'Azote.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DES MAGNÉSIENS PROPYLIQUES SUR QUELQUES CÉTONES $\alpha\alpha$ DISUBSTITUÉES.

Préparation de l'alcool pinacolique à partir du chlorure de propyl-magnésium et de la pinacoline.

J'ai employé, chlorure de propyle 20 g., magnésium 4 g., pinacoline 18 g. Il se produit par l'addition de la pinacoline une vive réaction, un gaz se dégage qui fixe du brome et donne du dibromopropane. Le rapport $\frac{\text{propylène}}{\text{propane}} = 2,6$, correspondant aux gaz dégagés, montre qu'il y a une réduction marquée. On chauffe 8 heures, temps nécessaire pour chasser tout le gaz. On reprend par la méthode ordinaire, sèche et fractionne; la portion 36 à 110° contient un peu de pinacoline non transformée, il passe ensuite une portion 110-140° représentant 25 o/o de la masse totale, puis la

majeure partie du produit bouillant à 170° et constituant le pseudobutylméthylpropylcarbinol déjà décrit.

La portion $110-140^{\circ}$ donne à l'analyse des chiffres voisins de ceux qui conviennent à l'alcool pinacolique, mais la quantité de matière dont on dispose étant trop faible pour permettre un fractionnement, on en traite une partie par l'isocyanate de phényle. Il se forme lentement un phényluréthane qui, purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à $77-78^{\circ}$.

Analyse. — Subst. : 0,3046 Azote 19 cc. 2 à 15° et 754,4 mm.

N 0/0, 6.94. Calculé N 0/0, 6.34.

Le phényluréthane de l'alcool pinacolique préparé par M. Delacre ⁽¹⁾, fond à 77° .

Il y a 20 0/0 de la pinacoline transformé en alcool pinacolique $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH}^3$.



Chlorure de propyl-magnésium et camphénylone.

La camphénylone, homologue inférieur de la fénone, possède encore un hydrogène au voisinage de la fonction cétone, elle doit donc se comporter à peu près comme la pinacolone.

J'ai employé : chlorure de propyle 25 g., magnésium 4 g. 4, camphénylone fraîchement distillée 25 g.

L'addition de la camphénylone se fait à la température ordinaire, un gaz se dégage sans échauffement appréciable, un abondant précipité se forme, qui est sans doute la combinaison magnésienne du camphényl. Six heures de chauffage sont nécessaires pour rendre total le dégagement du gaz, qui contient, en fin d'opération : propylène 95 0/0, oxygène 0,6 0/0, azote 3,5 0/0, propane 0,0 0/0.

⁽¹⁾ DELACRE, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1-1907.

On reprend par les moyens ordinaires et fractionne.

Il passe d'abord une légère fraction, 160-198 (4 g.) qui, cristallisée dans l'alcool à 80 o/o, fond à 75° et donne à l'analyse :

Subst. : 0 g. 3711, CO² 1 g. 0448 H²O 0 g. 3464, C 0/o. 76,78, H 0/o, 10,47. Calculé pour C⁹H¹⁶O, C 0/o, 77,15 : H 0/o, 11,43.

C'est donc un mélange de camphénylrol et d'un peu de camphénylone non réduite. Chauffé d'ailleurs en tube scellé 7 heures à 80° avec de l'isocyanate de phényle et de l'éther de pétrole, ce produit donne un phényluréthane fondant à 98-99°. Hintikka et Komppa (1) donnent 99° comme point de fusion de ce dérivé.

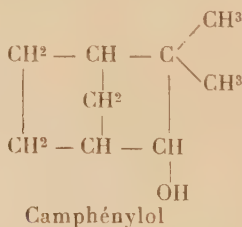
La presque totalité du produit distille entre 198° et 200°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2888 ; CO² = 0 g. 8141, H²O = 0,2918, d'où C 0/o = 76,92 H 0/o 11,11 ; théorie pour C⁹H¹⁶O : C 0/o 77,15, H 0/o 11,43.

Ce produit est donc du camphénylrol, fondant un peu bas il est vrai (75°), mais donnant le phényluréthane déjà signalé.

La faible quantité de matière restant dans le ballon contient : C 0/o 77,68, H 0/o, 11,22 ; c'est donc encore du camphénylrol à peu près pur.

Nous avons donc production exclusive de camphénylrol, ce que l'analyse des gaz faisait prévoir.



(1) HINTIKKA et KOMPPA, *Annales de Liebig*, 387-388, p. 304.

Fénone et bromure de propyl-magnésium.

J'ai employé fénone ($n_D = 1,465$ à 14° (α_D) $= 59^{\circ}29$) 40 g., magnésium 10 g., bromure de propyle 65 g. Il ne se produit à froid aucune élévation de température, aucun dégagement gazeux, celui-ci ne prend naissance que lorsque l'éther est porté à l'ébullition et il se poursuit très régulièrement pendant 6 heures. Le gaz recueilli au milieu de l'opération contient : propylène 94 o/o, azote 3,14 o/o, oxygène 0,735 o/o, vapeur d'éther 0,148 o/o ; propane 0 o/o.

La masse de réaction reprise par les moyens habituels, donne 39 g. de matière bouillant à 200° sous la pression normale, et fondant à 44° .

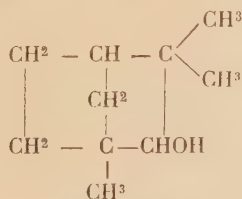
Analyse. — Subst. : 0 g. 2112, $\text{CO}_2 = 0,6051$, $\text{H}_2\text{O} = 0$ g. 2266 ; C o/o 77,9, H o/o 11,9.

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$: C o/o 78, H o/o 11,7.

L'isocyanate de phényle, en solution dans l'éther de pétrole, donne un phényluréthane fondant à 83° , point de fusion indiqué par Bertram et Helle ⁽¹⁾. Ce dérivé, mélangé à celui obtenu à partir de la fénone réduite par l'alcool et le sodium, n'en fait pas varier le point de fusion.

Enfin, le pouvoir rotatoire pris à 14° , pour une solution dans l'alcool absolu, est $[\alpha_D] = -14^{\circ}16$, alors que le pouvoir rotatoire indiqué est $[\alpha_D] = -13^{\circ}90$ à 15° .

J'ai donc bien obtenu exclusivement le fénol :



(1) BERTRAM et HELLE, *Journ. f. prakt. Chim.*, t. XXVI, p. 296.

Camphre et bromure de propyl-magnésium.

Je comptais que l'hydrogène acide du camphre agirait sur le magnésien pour donner un dégagement de propane; puisque la fénone donne exclusivement du propylène, on aurait eu, en mesurant le rapport propane-propylène, un moyen rapide de dosage du camphre dans la fénone, moyen autrement pratique que la cristallisation fractionnée des semicarbazones dans l'alcool méthylique.

L'expérience n'a pas vérifié ces prévisions.

J'ai employé camphre $[\alpha_D] = 42^{\circ}20$ à 20° dans l'alcool absolu) 20 g., magnésium 6 g. 5; bromure de propyle 75 g.

Il se produit une faible élévation de température lorsqu'on ajoute le camphre; on chauffe ensuite 8 heures au reflux tant qu'un gaz se dégage. Le rapport $\frac{\text{propylène}}{\text{propane}}$ est égal à 2,9; il y a donc une réduction très marquée et bien inattendue. Un abondant précipité se forme, correspondant sans doute à la combinaison magnésienne du bornéol. On reprend par les moyens ordinaires et purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Les différentes fractions fondent de 198 à 206° , elles contiennent sans doute un mélange de bornéol et d'isobornéol; toutes donnent avec l'isocyanate de phényle le phényluréthane du bornéol f. $132-133^{\circ}$.

L'alcool ainsi préparé a pour pouvoir rotatoire $(\alpha_D) = +2^{\circ}23$ à 22° dans l'alcool absolu; le pouvoir rotatoire du bornéol est $(\alpha_D) = +37^{\circ}$.

Cette réaction est tout à fait inattendue; elle confirme bien ce qu'a trouvé M. Forster ⁽¹⁾, le camphre et ses dérivés se comportent toujours d'une façon anormale vis-à-vis des magnésiens.

Enfin, il me faut signaler que l'iodure d'éthyl-magnésium

(¹) FORSTER, *Proceeding of Chem. Soc.*, p. 207, 1904.

a donné à côté du bornéol une certaine quantité de carbure provenant sans doute de la déshydratation de l'alcool tertiaire formé transitoirement.

CHAPITRE II

ACTION DES MAGNÉSIENS SUR LES ÉTHERS D'ACIDES MONOBASIQUES $\alpha\alpha$ DISUBSTITUÉS

Pivalate d'éthyle et iodure d'éthyl-magnésium

J'ai employé éther pivalique 29 g., iodure d'éthyle 90 g., magnésium 10 g. 5. Il n'y a pas élévation de température pendant l'addition de l'éther-sel; un gaz se dégage, on chauffe 5 heures jusqu'à cessation du dégagement

$$\left(\text{Rapport } \frac{\text{éthylène}}{\text{éthane}} 1,7 \right).$$

On décompose par le chlorhydrate d'ammoniaque qui enlève la magnésie, saponifie la partie insoluble dans l'eau par la potasse alcoolique à 20 o/o. 8 heures à reflux, entraîne par la vapeur d'eau, sèche et fractionne le produit entraîné. Il passe d'abord des fractions peu importantes jusqu'à 148°, puis des portions sans point d'ébullition fixe perdant de l'eau à la distillation et bouillant de 60° à 70° sous 18 mm.

La portion 140-148 donne à l'analyse les résultats :
C o/o 71,5; H o/o 15,65.

L'alcool secondaire $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{C}^2\text{H}^5$ pseudo-

butyléthylcarbinol a pour composition : C o/o 69,20;
H o/o 15,39.

Il y a donc vraisemblablement mélange d'alcool secondaire

et du carbure de déshydratation de l'alcool tertiaire. Pour le vérifier, on ajoute à 1 g. du produit, 1 g. isocyanate de phényle, il y a formation d'un phényluréthane fondant à 83° après cristallisation dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst. : 0 g. 160, CO² 0 g. 4140, H²O 0 g. 1338.

C 0/o 70,6, H 0/o 9,25, théorie pour [C¹³H²⁴O²N] : C 0/o 70,5, H 0/o 9,4.

Le rendement en alcool secondaire est de 13 0/o.

Pivalate d'éthyle et chlorure de propyl-magnésium

J'ai employé : chlorure de propyle 103 g., magnésium 30 g., pivalate d'éthyle 52 g., ce qui représente 2 molécules et demie de magnésien pour 1 molécule d'éther-sel. La réaction nulle à — 15°, est vive à la température ordinaire, un violent dégagement gazeux se produit ; on chauffe ensuite 10 heures pour achever ce dégagement. Le gaz recueilli contient 84 0/o de propylène et 6 0/o de propane ; à la reprise par l'eau on constate qu'il y a du magnésien en excès, et traitant comme il a été indiqué plus haut, on fractionne. Il passe de 0 à 153, des têtes contenant du chlorure de propyle en excès, puis une portion 153-156 pesant 20 g. 7 ; une légère portion 156-175, puis enfin 17 g. 5 passant à 90° sous 20 mm.

Fraction 153-156 sous 755 mm. — Cette fraction donne à l'analyse : subst. : 0 g. 32,59, CO² 0 g. 8767, H²O 0 g. 4124 ; C 0/o 73,39, H 0/o 14. Calculé pour C⁸H¹⁸O : C 0/o 73,74 ; H 0/o 13,83.

Ce corps possède à 17°, pour la raie D, un indice de réfraction $n_D = 1,4280$, sa densité à la même température est de 0,830. Réfraction moléculaire mesurée ; 40,3. Réfraction moléculaire calculée pour C⁸H¹⁸O : 40,847.

Phényluréthane. — J'ai employé : alcool 2 g., isocyanate de phényle 1 g. 9. Il se forme au bout de 2 jours un dérivé

cristallisé qui, purifié par dissolution dans l'éther de pétrole, fond à 68°-69°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2291, CO² 0 g. 6043, H²O 0 g. 2291; trouvé : C 0/o 71,9, H 0/o 9,3; calculé pour C¹³H²²O²N : C 0/o 72,29, H 0/o 9,23.

Portion bouillant à 90° sous 20 mm. — Cette fraction est difficile à purifier, et nécessite plusieurs tours de distillation.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3856, H²O 0 g. 4808, CO² 1 g. 0851; trouvé : C 0/o 76,60, H 0/o 13,88.

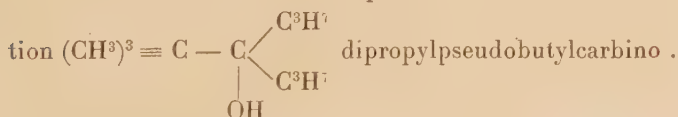
Calculé pour l'alcool tertiaire C¹⁴H²⁴O : C 0/o 76,74, H 0/o 13,9.

Indice à 18° $n_D = 1,4455$, densité à la même température : 0,853. Réfraction moléculaire mesurée 53,63; calculée 54,246.

On obtient donc dans cette opération un mélange d'alcool secondaire (CH³)³ ≡ C — CH — C³H⁷ pseudobutylpropyl-



carbinol et d'alcool tertiaire, produit normal de la réaction



Dans cette préparation le rapport $\frac{\text{alcool secondaire}}{\text{alcool tertiaire}}$ est de 1,20.

Le rendement en alcool secondaire est de 48 0/o.

Bromure de propyl-magnésium et pivalate d'éthyle

J'ai fait la même opération que précédemment sur les quantités suivantes : bromure de propyle 57 g., magnésium 11 g., éther pivalique 27 g. La réaction est moins vive qu'avec le chlorure correspondant:

Le rapport $\frac{\text{alcool secondaire}}{\text{alcool tertiaire}}$ est plus élevé que dans le cas précédent (2,1).

Iodure de propyl-magnésium et pivalate d'éthyle

J'ai opéré ici sur des proportions analogues; il faut chauffer 28 heures au reflux pour faire cesser le dégagement gazeux.

La réaction est moins vive encore qu'avec le bromure de propyle. Le rapport $\frac{\text{alcool secondaire}}{\text{alcool tertiaire}}$ est beaucoup plus élevé que dans les cas précédents (10). Il n'y a pour ainsi dire plus formation d'alcool tertiaire.

La formation d'alcool secondaire est donc plus marquée avec l'iodure de propyl-magnésium qu'avec le chlorure et le bromure.

CONSTITUTION DU PSEUDOBUTYLPROPYLCARBINOL

*Oxydation chromique,
préparation de la pseudobutylpropylcétone*



L'oxydation a été faite en employant : acide chromique 7 g. 4 en solution dans un mélange de 15 cc. d'eau et 15 cc. d'acide acétique cristallisable. On ajoute par petites portions une solution de 10 g. pseudobutylpropylcarbinol dans son poids d'acide acétique à 8°. La température s'élève à peine et on termine en chauffant 1/4 heure au bain-marie. La solution verte légèrement jaunâtre est alors entraînée par la vapeur d'eau. La partie entraînée, mise en solution dans l'éther est lavée à la soude, séchée et distillée. La totalité du produit passe à 145-148 sous la pression normale.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3014, CO² 0 g. 830, H²O 0 g. 332 ;

trouvé : C 0/o 75,6, H 0/o 12,25 ; calculé pour $C^8H^{16}O$:
C 0/o 75,0, H 0/o 12,5.

Indice de réfraction à 17^0 (n_D) = 1,4148, densité à la même température ; 0,8225. La réfraction moléculaire calculée a pour valeur 39,161, mesurée elle est de 38,87.

Semicarbazone. — Cristallisée dans l'alcool, elle donne des prismes magnifiques fondant à 149^0 - 150^0 .

Analyse. — Subst. : 0 g. 1453, azote 29 cc. 8 à 17^0 et 754 mm. (21^0), N 0/o 23,24.

Calculé pour $C^8H^{13}N^3O$: N 0/o 22,70.

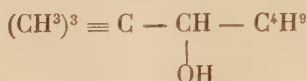
Oxydation du pseudobutylpropylcarbinol en milieu aqueux

J'ai employé 5 g. d'acide chromique en solution dans 10 cc. d'eau, pseudobutylpropylcarbinol 10 g. en suspension dans 100 cc. d'eau à 10 0/o d'acide sulfurique. Il faut agiter énergiquement en chauffant au bain-marie ; au bout de 2 heures la solution est parfaitement verte. On entraîne alors par un violent courant de vapeur d'eau, neutralise par le carbonate de soude la solution entraînée, puis épuise à l'éther, qui enlève peu de chose.

La solution alcaline est amenée à un petit volume, et acidulée exactement par l'acide sulfurique étendu ; on distille ensuite au bain de chlorure de calcium, et des cristaux se déposent alors sur les parois du réfrigérant. Ces cristaux mis en solution dans l'éther, séchés et distillés, donnent 2 g. 7 d'acide pivalique, bouillant à 70^0 sous 15 mm.

Nous avons donc bien préparé la pseudobutylpropylcétone à partir du pseudobutylpropylcarbinol.

Iodure de butyl-magnésium et pivalate d'éthyle
Préparation du pseudobutyl.butylcarbinol



J'ai employé iodure de butyle normal 96 g., magnésium 12 g. et 22 g. d'éther pivalique, il y a une légère élévation de température au moment de l'addition de l'éther ; on termine en chauffant 24 heures au reflux.

A la distillation, il passe de 36° à 130°, sous 760 mm., des têtes contenant un peu d'iodure de butyle, puis une faible portion bouillant entre 60° et 80° sous 20 mm. ; enfin, une partie plus importante, bouillant de 80° à 85° sous 22 mm. On fractionne à nouveau et recueille une partie 76°-79° sous 16 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2985, H²O 0 g. 3768, CO² 0 g. 821 ; trouvé : C 0/o 74,9, H 0/o 14,09 ; calculé pour C⁹H²⁰O : C 0/o 75, H 0/o 13,88.

Phényluréthane. — Ce composé a été préparé par la méthode ordinaire ; il est très soluble dans l'éther de pétrole et fond à 65°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2488, CO² 0 g. 6605, H²O 0 g. 2155 ; trouvé : C 0/o 72,75, H 0/o 9,7 ; calculé pour C¹⁶H²⁵O²N : C 0/o 73, H 0/o 9,5.

Les portions supérieures, mais de point d'ébullition très voisin, 80° à 100° sous 20 mm., donnent, avec l'isocyanate de phényle, le même phényluréthane en quantités très importantes. Je ne pense donc pas que l'alcool tertiaire ou son carbure de déshydratation se soient formés en quantités appréciables.

Pour résumer ce qui vient d'être exposé, le pivalate d'éthyle donne avec l'iodure de propyl et l'iodure de butylmagnésium les alcools secondaires correspondants :

Pseudobutylpropylcarbinol ;

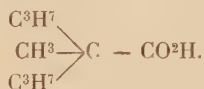
Pseudobutylbutylcarbinol.

L'iodure d'éthyle conduit à un résultat analogue, mais le pseudobutyléthylcarbinol n'a pas été obtenu pur.

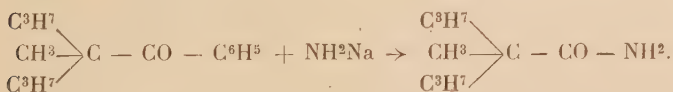
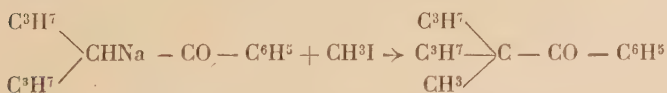
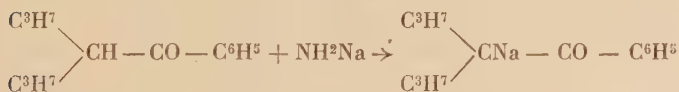
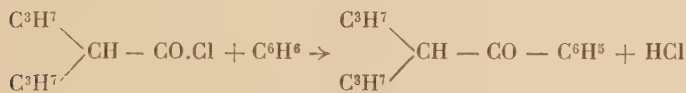
Préparation du dipropylméthylacétate d'éthyle

J'ai voulu vérifier si les éthers-sels d'acides $\alpha\alpha$ bisubstitués, dans lesquels les substitutions sont relativement lourdes, se conduisent de la même façon que précédemment.

J'ai préparé dans ce but, par la méthode de M. Haller ⁽¹⁾, l'acide méthyldipropylacétique :



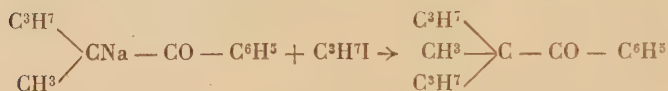
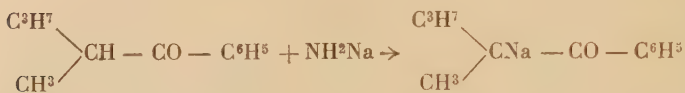
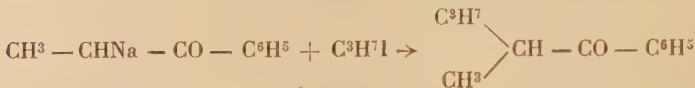
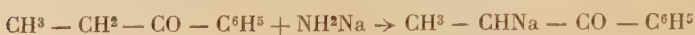
Voici la série des réactions permettant d'arriver à ce résultat :



Mais nous verrons, tout à l'heure, combien est difficile la séparation par fractionnement, de la dipropylacétophénone et de la méthyldipropylacétophénone. J'ai dû, pour obtenir

(¹) HALLER et BAUER. *Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. I, p. 5.

des quantités un peu importantes de ce dernier corps, opérer autrement ; j'ai propylé deux fois la propiophénone :



Voici le détail des opérations effectuées.



Ce chlorure a été obtenu en faisant réagir le chlorure de thionyle 50 g. sur l'acide dipropylacétique 55 g. On termine en faisant bouillir 4 heures au bain-marie à reflux, et distille dans le vide. J'ai obtenu 59 g. de chlorure d'acide bouillant à 77°-79° sous 20 mm. Rendement : 95 o/o.

Dosage du chlore. — Subst. : 0 g. 4079, AgCl 0 g. 3595, Cl o/o 21,75 ; calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{OCl}$: Cl o/o 21,84.



J'ai placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : benzine sèche 250 g., chlorure de dipropylacétyle 55 g. J'ai ajouté par petites portions 45 g. de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. La réaction est terminée par chauffage d'une demi-heure au bain-marie, de façon à faire disparaître complètement le chlorure d'aluminium.

La masse liquide est reprise par l'eau glacée, puis par la soude, qui enlève l'alumine formée ; on lave à l'eau jusqu'à

non-alcalinité, et entraîne la majeure partie de la benzine par un courant de vapeur d'eau. La portion non entraînée, décantée, étendue d'éther et séchée, est fractionnée ensuite.

J'ai recueilli de légères têtes jusqu'à 157° sous 25 mm., puis une portion importante bouillant à 157° - 159° sous la même pression; la température s'élève ensuite jusqu'à 170° , et il reste un petit résidu non distillable.

J'ai obtenu 46 g. de cétone, ce qui correspond à un rendement de 66 o/o.

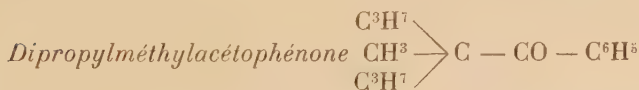
Analyse. — Subst. : 0 g. 3126, H^2O 0 g. 2688, CO^2 0 g. 9368 ; trouvé : C o/o 81,73, H o/o 9,60 ; Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C o/o 82,35, H o/o 9,80.

Indice de réfraction à 18° , $n_D = 1,5064$, densité à la même température 0,9492.

La réfraction moléculaire calculée est de 63,44, mesurée elle est de 63,89.

Je n'ai obtenu, ni avec l'hydroxylamine, ni avec l'acétate de semicarbazide, même après plusieurs semaines de contact, de produits cristallisés.

Le sel de Crismer n'a pas donné de meilleurs résultats.



J'ai suivi exactement les indications de MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾, employant : benzine sèche 500 g., cétone 76 g., amidure de sodium 20 g.

Le dégagement d'ammoniac cesse après 4 heures de chauffage; on ajoute alors par petites portions 50 g. d'iodure de méthyle. On termine comme il est accoutumé de faire, et sépare par distillation, des têtes jusqu'à 163° sous 25 mm., puis une portion importante bouillant à 163° - 166°

(1) HALLER et BAUER, *loc. cit.*

sous 25 mm., et il reste finalement dans le ballon une certaine quantité de matière visqueuse.

La fraction 163⁰-166⁰ donne à l'analyse : Subst. : 0 g. 2293, CO² 0 g. 6834, H²O 0 g. 2106 ; trouvé : C 0/o 81,5, H 0/o 10,30 ; calculé pour C¹⁵H²²O : C 0/o 82,5, H 0/o 10,09.

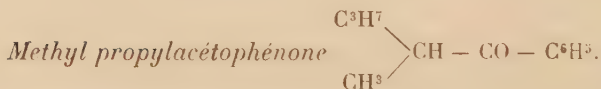
La cétone n'est donc pas pure et il faut la préparer par une autre méthode.

Les têtes séparées dans cette opération, soumises à une deuxième méthylation, laissent cristalliser, après élimination de la benzine, une petite quantité de matière. Le corps séparé, cristallisé à nouveau dans la benzine, fond à 108⁰ ; il contient de l'azote et donne à l'analyse : Subst. : 0 g. 3003, H²O 0 g. 3228, CO² 0 g. 7065 ; trouvé : C 0/o 68,60, H 0/o 11,93 ; calculé pour C⁹H¹⁹ON : C 0/o 68,73, H 0/o 12,10.

Il y a donc eu formation d'amide dipropylméthylacétique ; du fait de la mauvaise séparation des deux cétones, les réactions de méthylation et de coupure ont chevauché.

La solution d'où l'amide a été extraite, perd de l'eau à la distillation dans le vide ; il y a là, sans doute, formation de nitrile aux dépens de l'amide.

DEUXIÈME MODE DE PRÉPARATION DE LA MÉTHYLDIPROPYLACÉTOPHÉNONE.



J'ai chauffé au reflux propiophénone 165 g. amidure de sodium, 48 g. benzine sèche, 620 g. Après 4 heures, le dégagement d'ammoniac étant devenu insignifiant, on ajoute en plusieurs fois 200 gr. iodure de propyle ; une réaction vive se produit à chaque addition ; on termine en chauffant encore une demi-heure au bain de glycérine.

La distillation permet de séparer des têtes contenant un

peu d'iodure de propyle, puis, une certaine portion bouillant de 97 à 102 sous 13 mm., et qui est de la propiophénone non transformée. Il passe ensuite quelques grammes de 103 à 121 sous 14 mm. puis la majeure partie du produit, bouillant à 122-125 sous 14 mm. Il reste enfin des produits de queue, mélange de dipropylméthylacétophénone et de propylméthylacétophénone, qui seront séparées plus tard.

La propiophénone échappée à la propylation est soumise à un deuxième traitement. On obtient finalement 145 gr. de méthylpropylacétophénone, ce qui correspond à un rendement de 67 o/o, ceci indépendamment de la petite quantité, une vingtaine de grammes, qui a été transformée directement en méthylpropylacétophénone.

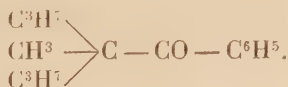
Analyse. — Subst. : 0 g. 2743, H_2O 0 g. 2169, CO_2 0 g. 8245; trouvé C o/o 81,97 H o/o 8,78; théorie pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$: C o/o 82 o/o, H o/o 9,08.

Densité à 17° 0,964. Indice de réfraction à la même température $n_D = 1,5109$.

Réfraction moléculaire mesurée 54,77, calculée 54,336.

Même après 1 mois de contact avec les réactifs appropriés je n'ai obtenu ni semicarbazone, ni oxime cristallisées en partant de cette cétone.

Préparation de la dipropylméthylacétophénone



Je dois signaler que j'ai employé pour préparer ce corps un iodure de propyle commercial qui devait contenir de petites quantités d'iodure d'allyle, ce qui bien que ne faisant pas varier le point d'ébullition, m'a conduit à un corps donnant à l'analyse un excès de carbone et un déficit d'hydrogène.

J'ai dû, pour obtenir la cétone cherchée, hydrogéner le

corps préparé, par la méthode de M. Brochet, au moyen d'un nickel vif.

J'ai employé : méthylpropylacétophénone 143 g., amidure de sodium 36 g., iodure de propyle 153 g., benzine sèche 600 g.

Par fractionnement, j'ai obtenu 63 g. de têtes bouillant à 123-127° sous 14 mm. puis la majeure partie du liquide distillé bouillant à 147-151° sous 14 mm.

Les têtes ont été soumises à un deuxième traitement et j'ai finalement recueilli 140 g. de cétone, résultat correspondant à un rendement de 77 o/o.

L'hydrogénation du produit brut s'est faite assez lentement, il a été absorbé 3 litres 10 d'hydrogène à la température de 63-64° la plus favorable.

La cétone ainsi traitée, bout à 149-152° sous 13 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2719, CO² 0 g. 8177; H²O, 0 g. 2530; C o/o 82,06 H o/o 10,1. Calculé pour C¹⁵H²²O, C o/o 82,6, H o/o 10,1.

Cette cétone à l'indice $[n_D] = 1.5063$ à 18° et la densité 0,9502 à cette même température. La réfraction moléculaire calculée est de 68,045, mesurée de 68,24.

Je n'ai obtenu, à partir de cette cétone, ni semicarbazone, ni oxime.

COUPURE PAR L'AMIDURE DE SODIUM DE LA DIPROPYLMÉTHYL- ACÉTOPHÉNONE.

Quel que soit le solvant employé, benzine ou toluène, la coupure par l'amidure de sodium donne surtout du nitrile avec des quantités très faibles d'amide, il est très vraisemblable que cette dernière est déshydratée au fur et à mesure de sa formation par l'excès d'amidure employé.

J'ai cherché, en entraînant par la vapeur d'eau à séparer le nitrile de l'amide, J'ai obtenu par ce procédé une petite

quantité d'amide qui est restée dans le ballon et un liquide entraîné, d'une composition voisine de celle du nitrile mais trop riche en carbone, et contenant sans doute un peu de cétone non transformée.

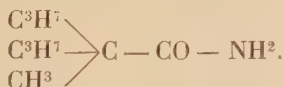
Renonçant à purifier le nitrile ainsi séparé, je l'ai fait bouillir à reflux avec 6 fois son poids d'acide chlorhydrique contenant 10 o/o d'eau pendant 12 à 15 heures. Le liquide décanté, lavé à l'eau et épuisé au carbonate de soude donne une solution alcaline d'où l'acide chlorhydrique précipite un acide fondant à $43-44^{\circ}$ et bouillant à $124-128^{\circ}$ sous 18 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3012, H^2O 0 g. 2977, CO^2 0 g. 7603; trouvé : C o/o 68,84, H o/o 10,98; calculé pour $C^9H^{18}O^2$: C o/o 68, 36, H o/o 11,35.

L'hydrolyse par l'acide sulfurique concentré conduit au même résultat.

Enfin, l'acide obtenu à partir de la dipropylméthylacétophénone préparée par propylation de la propiophénone est identique à celui obtenu à partir de la dipropylméthylacétophénone préparée par méthylation de la dipropylacétophénone. Tous deux fondent à $43-44^{\circ}$ et leur mélange fond également à cette température.

Saponification de l'amide méthyldipropylacétique



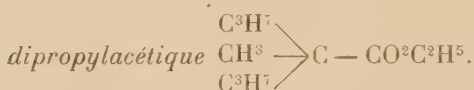
J'ai fait cette saponification pour vérifier l'identité de l'acide obtenu dans l'hydrolyse du nitrile. J'ai employé deux méthodes.

1^o Dissolution dans l'acide sulfurique concentré, traitement par le nitrite de soude suivi d'un chauffage au bain-marie tant que de l'azote se dégage, enfin reprise par l'eau.

2^o Saponification par la potasse alcoolique en tube scellé à 190° pendant 8 heures.

Les deux méthodes conduisent à l'acide méthyldipropylacétique déjà décrit, et préparé par saponification du nitrile mais le rendement est bien meilleur dans la saponification alcaline que dans la méthode au nitrite qui donne, à côté de l'acide cherché, des produits liquides bouillant plus bas.

Préparation de l'éther éthylique de l'acide méthyl-



J'aurais pu essayer de préparer cet éther par la méthode ordinaire ; condensation en présence d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu. Mais, étant donné que la préparation du campholate d'éthyle est impossible par ce procédé, que l'acide préparé, en C^9 , possède un carbone très lourdement chargé, j'ai préféré faire réagir le chlorure d'acide sur l'alcool absolu.

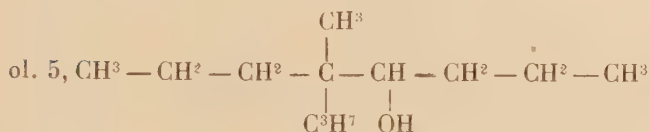
J'ai employé : acide dipropylméthylacétique 27 g., chlorure de thionyle 25 g. Le petit excès de chlorure de thionyle a été chassé au bain-marie dans le vide après 24 heures de contact. Le chlorure brut ainsi obtenu a été versé dans 50 g. d'alcool absolu refroidi par un mélange de glace et de sel.

Il se manifeste une faible réaction ; on laisse revenir à la température ordinaire, abandonne au repos 24 heures et chauffe ensuite une demi-heure au bain-marie ; on reprend par l'eau salée puis par le carbonate de soude, épuise à l'éther sèche et distille.

J'ai recueilli ainsi 29 g. d'éther bouillant à 90-92 sous 18 mm., dont l'odeur est voisine de celle du pelargonate d'éthyle. Rendement 91 o/o.

Analyse. — Subst. : 0,2381, H^2O , 0,2649, CO^2 0,6161 ; trouvé : C 0/o 70,5, H 0/o, 12,3 ; calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^2$ C 0/o 70,96, H 0/o, 11,8.

Bromure de propyl-magnésium et méthyl dipropylacétate d'éthyle. — Préparation du propyl-4-méthyl-4-octan-



J'ai employé : magnésium 11 g., bromure de propyle 72 g., éther absolu 350 cc., j'ai ajouté au magnésien 26 g. d'éther sel dilué dans son volume d'éther. Il ne s'est produit aucune réaction. Chauffant alors au reflux pendant 216 heures, des gaz se sont dégagés très lentement. Le rapport $\frac{\text{propylène}}{\text{propane}}$ a pour valeur 1 au bout de 72 heures, il s'élève à 4,5 au bout de 96 heures ; après 144 heures il n'y a plus de propane, il reste uniquement : propylène, et un peu d'azote et d'oxygène, car l'appareil baigné par la vapeur d'éther n'est plus étanche. A la 200^e heure, il n'y a toujours que du propylène, et l'opération est arrêtée au bout de 216 heures, aucun dégagement gazeux n'étant plus visible.

En reprenant par le mode ordinaire, on constate qu'il existe un excès de magnésien. La masse distillée donne deux portions : une partie de 90° à 110° sous 18 mm. et une autre passant de 109° à 113° sous la même tension.

La portion 90-110° est chauffée 8 heures à 130°-140°, avec de la potasse alcoolique à 30 o/o, puis entraînée par la vapeur d'eau. L'huile entraînée est fractionnée, et donne une nouvelle portion 90-110 sous 18 mm. puis une autre 110-113 sous la même pression. Les eaux alcalines traitées par l'acide chlorhydrique donnent 2 g. 5 d'acide fondant à 43-44°.

Ainsi, après 216 heures de chauffage, il y avait encore en présence un excès de magnésien et de l'éther non transformé.

J'ai obtenu en fait :

Ether non transformé.	5 g.
Alcool secondaire	20 g.
Résidu	2 g.

La fraction principale distillée à nouveau donna 18 g. bouillant à 109-112 sous 18 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2630, H²O 0 g. 3242, Co² 0 g. 7481; trouvé : C 0/o 77,58, H 0/o 13,7; calculé pour C¹²H¹²O : C 0. 77,5, H 0/o 13,9.

L'alcool secondaire ainsi préparé a pour densité 0,8455 à 16°5. Son indice de réfraction est, à la même température, $n_D = 1,44,21$.

Réfraction moléculaire mesurée 58,16.

Réfraction moléculaire calculée 58,859.

Phenyluréthane. — Au bout de 6 heures, un mélange de 1 g. d'alcool et 0 g. 65 d'isocyanate de phényle, se prend en masse.

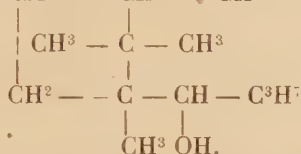
Les cristaux essorés, et purifiés par dissolution dans l'éther de pétrole, fondent à 96°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1776, CO² 0 g. 4817, H²O 0 g. 1647; trouvé : C 0/o 73,9, H 0/o 10,3; calculé pour C¹⁹H³¹O²N C 0/o 74, H 0/o 10,1.

Hydrate de Phényluréthane. — En faisant bouillir avec de l'eau une première préparation que je voulais débarrasser d'un excès d'isocyanate de phényle, j'ai obtenu des aiguilles très peu solubles dans l'éther de pétrole et fondant mal de 89 à 91°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1843, CO² 0 g. 4773, H²O 0 g. 1687; trouvé C 0/o 70,6, H 0/o 10,02; calculé pour C¹⁹H³¹O²N, H²O C 0/o 70,6 H 0/o 10,2, on obtient d'ailleurs ce même corps en faisant cristalliser dans l'eau le phényluréthane précédemment décrit.

Chlorure et bromure de propyl-magnésium et campholate d'éthyle. — Préparation du tétraméthyl-1,2,2,3-cyclopentyl-3-propyl-carbinol $\text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^3$



Il était indiqué de chercher ce que donnerait le campholate d'éthyle dans les conditions où ces essais ont été faits. Cet éther possède en effet au point le plus élevé, les propriétés des éthers-sels $\alpha\alpha$ bisubstitués.

J'ai employé une première fois ; chlorure de propyle 26 g., magnésium 7 g., campholate d'éthyle 25 g. A l'addition de l'éther il ne se produit aucun dégagement gazeux, aucune élévation de température. On chauffe 60 heures et reprend comme on a coutume de le faire. Il passe à la distillation un produit sans point fixe de 106 à 125 sous 19 mm. puis une petite quantité de matière distille de 126 à 129 sous 21 mm.

Cette dernière donne à l'analyse des chiffres trop faibles.

Les fractions de tête sont traitées à nouveau par un magnésien formé avec : bromure de propyle 48 g., magnésium 7 g. Il y a une légère élévation de température et dégagement d'un gaz contenant du propane, ce qui indique que le produit employé contenait une petite quantité de l'alcool cherché. On chauffe alors au reflux pendant 6 jours. Le rapport $\frac{\text{propylène}}{\text{propane}}$ est égal à 4,1 au bout de 48 heures et il est impossible ensuite de recueillir du gaz.

A la reprise par l'eau on constate qu'il y a un excès de magnésien. On sépare par distillation de légères têtes et une importante fraction 119-121 sous 14 mm.

Cette fraction, jointe à celle préparée précédemment a été chauffée à 2 reprises 8 heures à 150° avec de la potasse alcoo-

lique à 30 o/o. A la reprise par l'eau il se sépare une huile bouillant à 126-129 sous 15 mm. Cette huile, placée dans un mélange de glace et de sel, cristallise, et les cristaux aussi obtenus, fondent à 58°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1789 CO² 0 g. 5144, H²O 0 g. 2112 C o/o 78,75, H o/o 13,1 ; calculé pour C¹³H²⁶O, C o/o 78,78 H o/o 13,13.

La majeure partie du produit distillé qui présente pourtant la même composition, reste liquide, il y a sans doute formation d'un ou de plusieurs isomères ; en effet le corps préparé possède 3 carbones asymétriques, il est susceptible en outre de donner un isomère cis et un isomère trans, il est possible que les traitements par la potasse à 150° employés pour débarrasser le produit du campholate d'éthyle aient provoqué une rotation d'un ou de plusieurs carbones.

Je n'ai pas eu assez de dérivé cristallisé pour prendre son pouvoir rotatoire.

L'isocyanaté de phényle ne m'a donné aucun produit cristallisé.

ACTION DES MAGNÉSIENS PROPYLIQUES SUR QUELQUES ÉTHERS-SELS A CHAÎNE LONGUE.

J'ai voulu vérifier si les isomères à chaîne longue des éthers-sels employés, conduisaient à des résultats comparables à ceux obtenus jusqu'ici. J'ai donc fait réagir les magnésiens propyliques sur l'isovalérate d'éthyle et sur le pèlargonate d'éthyle, isomères du pivalate et du méthyldipropylacétate d'éthyle. Les fractions de point d'ébullition convenable sont très peu importantes. Toutes donnent à l'analyse des teneurs en carbone beaucoup trop élevées, et je n'ai pu en extraire ni dérivés sodés, ni éthers phtaliques, ni allophanates, ni phényluréthanes.

Elles doivent donc contenir des quantités bien faibles des alcools secondaires cherchés.

Je me suis alors adressé à un terme de poids moléculaire élevé, au palmitate de méthyle, qu'il est facile d'obtenir pur et dont M. Haller a bien voulu me donner un échantillon.

J'ai employé : palmitate de méthyle 35 g., bromure de propyle 40 g., magnésium 8 g.

Une vive réaction se produit à l'addition de l'éther, la liqueur est portée à l'ébullition et un précipité blanc se forme. On termine en chauffant 14 heures au reflux.

La magnésie dissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque, on décante la partie surnageante, saponifie 8 heures par la potasse alcoolique et fait passer un violent courant de vapeur d'eau; ce qui permet d'obtenir une lessive alcaline, surmontée d'une couche huileuse sans émulsion appréciable.

On fractionne; la majeure partie du produit passe de 195 à 220° sous 15 mm., la partie distillée se prenant en masse par refroidissement; les cristaux sont essorés sur une assiette poreuse et distillés à nouveau. Le produit obtenu bout à 221-224° sous 15 mm. et fond à 19°.

Analyse. — Subst.: 0,3353; H²O: 0,4183; CO²: 0,9855; Trouvé: C 0/0 80,11, H 0/0: 13,85; théorie pour C¹⁹H⁴⁰O: C 0/0 80,25, H 0/0 14,09.

Phényluréthane. — Il a été préparé en laissant 3 semaines en contact 1 g. d'alcool et 0 g. 80 d'isocyanate de phényle. On purifie comme on a coutume de le faire, et obtient un produit fondant à 50-51°.

Analyse. — Subst.: 0 g. 2331 CO² 0 g. 6640, H²O: 0. g. 2331 Trouvé: C 0/0 77,3; H 0/0 11,10. Calculé pour C²⁶H⁴⁵O²N: C 0/0 77,41, N 0/0 11,16.

J'ai donc bien préparé l'alcool C¹⁵H³¹ — CH — C³H⁷.



L'introduction d'une chaîne lourde a favorisé la réaction de réduction.

Enfin, je ferai observer que les alcools préparés dans cette série ne possèdent pas de centre de symétrie, tous doivent donc être des racémiques dédoublables.

CHAPITRE III

ACTION DES MAGNÉSIENS PROPYLIQUES SUR LES ÉTHERS-SELS D'ACIDES BIBASIQUES $\alpha\alpha$ DISUBSTITUÉS.

Je n'ai étudié cette action que sur les éthers-sels qu'on peut préparer sans trop de difficultés. diméthylmalonate d'éthyle, $\alpha\alpha$ diméthylsuccinate d'éthyle, $\alpha\alpha$ diméthylglutarate d'éthyle, camphorate neutre d'éthyle.

Chlorure de propyl-magnésium et diméthylmalonate d'éthyle.

J'ai fait un grand nombre d'opérations en prenant 4 molécules de chlorure de propylmagnésium pour une d'éther. Voici l'une d'elles :

J'ai employé : magnésium 50 g., chlorure de propyle 200 g.; la formation du magnésien est très lente, demandant près d'une semaine, et on recueille au cours de l'opération 8 litres 750 de gaz, contenant : propylène 2,44 o/o, oxygène 7 o/o, azote 69 o/o, propane 19 o/o. Le magnésien est refroidi à -15° et on y ajoute 100 g. d'éther diméthylmalonique, dilué dans 100 cc. éther anhydre. La réaction est très violente, il se dégage beaucoup de gaz, on en recueille une partie dans laquelle on a pour le rapport $\frac{\text{propylène}}{\text{propane}}$ 1.

A la décomposition par l'eau, on ne recueille que du pro-

pylène ; preuve qu'il n'y a pas excès de magnésien ; la totalité des gaz recueillis représente 20 o/o du magnésien mis en œuvre.

On fractionne avec une bonne colonne et on obtient au bout de quatre tours les portions suivantes : 1-7.

1 de 70 à 100 du poids de 6 g., qui contient du chlorure de propyle en excès.

2 et 3 de 100 à 120, 120-125 peu abondantes.

4 de 125 à 136 du poids de 10 g.

5 de 136 à 140 du même poids.

6 de 143 à 148 qui est relativement considérable.

7 de 160 à 192 qui pèse 85 g.

Enfin, les premières distillations ont laissé au-dessus de 192 un résidu qui sera examiné ultérieurement.

Portion 100 à 120°.— Laissée en contact avec de l'ammoniaque, elle donne de l'isobutyramide fondant à 122°.

Portion 120-125°.— Elle fournit par saponification par la potasse alcoolique, un résidu alcalin et une huile d'odeur agréable, insoluble dans l'eau, entraînable par la vapeur d'eau et se combinant à la semicarbazide.

La partie alcaline traitée par l'acide sulfurique dilué et entraînée par la vapeur d'eau, donne un acide volatil. Une partie de la solution traitée par la potasse normale est évaporée à sec (poids 3 g. 03). Le poids de butyrate de potasse calculé à partir de la potasse normale employée est de 2 g. 96, il y a donc concordance. Enfin, avec la paratoluidine et l'acide chlorhydrique, ce sel de potassium donne l'isobutyroparatoluide fondant à 104°-105°. Les portions de tête contiennent donc de l'isobutyrate d'éthyle.

Portions bouillant depuis 125° jusqu'à 140-143°.— Ces fractions traitées de la même façon, ne donnent que des quantités insignifiantes d'isobutyrate de potasse et une série de semicarbazones fondant de 108° à 132°.

Portions supérieures de 143° à 192°. — Elles ne donnent par ce même traitement ni isobutyrate de potasse ni semicarbazone.

Résidu des premières distillations. — Ils donnent par saponification un peu d'isobutyrate de potasse.

Traitement des semicarbazones. — Ces semicarbazones dont les points de fusion varient de 108° à 132°, sont soumises à des cristallisations fractionnées dans l'alcool; il se sépare ainsi au bout de plusieurs tours, une semicarbazone peu soluble, fondant à 133°. Les parties les plus solubles donnent une semicarbazone en gros cristaux, fondant à 117°.

Analyse de la semicarbazone fondant à 133°. — Subst. : 0 g. 1045; vol. d'azote : 22 cc. 9 à 17° et 764,6 mm.; N o/o 24,80.

Calculé pour $C^8H^{17}ON^3$; N o/o : 24,56.

Analyse de la semicarbazone fondant à 117-118°. — Subst. : 0 g. 1556; vol. d'azote : 33 cc. à 10° et 747,3 mm.; N o/o 24,80.

Calculé pour $C^8H^{17}ON^3$; N o/o 24,56.

La dipropylcétonesemicarbazone fond à 133° et son mélange avec la semicarbazone préparée fond à la même température.

La propylisopropylcétonesemicarbazone fondant à 117° ne fait pas varier non plus le point de fusion du deuxième corps préparé.

Traitement des portions 140-143°, 143-148°, 148-160°. — Ces portions, dont la masse est considérable, ont été, après saponification, fractionnées à nouveau. On recueille 140 à 148° et 148-160°.

Aucune de ces deux portions, qui peuvent contenir le dipropylcarbinol et le propylisopropylcarbinol, ne donne de produits cristallisés avec l'isocyanate de phényle. Il n'y a

pas lieu de s'en étonner, car le dipropylcarbinolphényluréthane fond à 37° , et il m'a été impossible d'obtenir cristallisé le phényluréthane du propylisopropylcarbinol.

J'ai alors, pour rechercher les alcools contenus dans ces portions employé une autre méthode.

J'ai traité ces 2 portions par l'anhydride acétique, contenant un peu de chlorure d'acétyle, et j'ai obtenu par distillation une fraction importante bouillant entre 160 et 170° .

Une partie de cette matière a été saponifiée par la soude alcoolique à 20 o/o et entraînée par la vapeur d'eau. La portion ainsi entraînée mise en solution dans l'acide acétique à 8° et oxydée par l'acide chromique, a fourni une cétone se combinant à la semicarbazide : Je n'ai pu extraire de cette combinaison que la dipropylcétonesemicarbazone fondant à 133° , je n'ai pas trouvé de propylisopropylcétonesemicarbazone.

La partie alcaline restant après l'entraînement par la vapeur d'eau, acidulée par l'acide sulfurique, donne un acide entraînable. Une portion de la solution acide neutralisée par 22 cc. 6 de potasse normale fournit par évaporation 0 g. 219 de sel de potasse. L'acétate correspondant à la potasse normale employée, doit peser 0 g. 221.

J'ai donc bien eu formation de l'éther acétique d'un alcool donnant par oxydation de la dipropylcétone.

Traitement de la portion 160-192°. — Cette fraction ne cède rien aux alcalis. Une nouvelle distillation donne une portion 160-166°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2871, H^2O 0 g. 3388, CO^2 0 g. 8175; C o/o 78,14, H o/o 13,2; c'est vraisemblablement un mélange d'un alcool tertiaire et de son carbure de déshydratation.

Carbure $C^{10}H^{20}$: C o/o 85,75, H o/o 14,25; alcool : $C^{10}H^{22}O$; C o/o 75,94, H o/o 13,97.

Cette portion fixe d'ailleurs du brome; de plus, oxydée à

froid par le permanganate à 5 o/o, elle donne par entraînement à la vapeur d'eau une huile d'odeur agréable contenant de la dipropylcétone que j'ai caractérisée par sa semicarbazone. Il y a donc formation d'un carbure de déshydratation d'un alcool tertiaire.

La portion 166-192°, rectifiée à nouveau, donne une portion considérable au voisinage de 192° et présentant à l'analyse des chiffres voisins du tripropylcarbinol; 2 g. de cette matière mélangés à leur poids d'isocyanate de phényle ne tardent pas à donner un phényluréthane fondant à 73-74°.

Analyse. — Subst.: 0 g. 3711; vol. d'azote 16 cc. 9 à 15° et 763,03 mm.; N o/o 5,29; calculé pour $C^{17}H^{27}O^2N$: N o/o 5,05.

Subst.: 0 g. 2111, CO^2 0 g. 5705, H^2O ; 0 g. 1778, C o/o 73,8 H o/o 9,7.

Calculé pour $C^{17}H^{27}O^2N$: C o/o 73,7, H o/o 9,7.

Il faut vérifier maintenant si le produit obtenu est le phényluréthane du tripropylcarbinol ou du dipropylisopropylcarbinol. Dans ce but, j'ai préparé ces deux corps, et après les avoir mélangés au précédent, j'ai pris le point de fusion des mélanges ainsi faits.

Le phényluréthane du tripropylcarbinol fond à 74-75° et ne modifie pas le point de fusion du corps préparé.

Analyse. — 0 g. 3386, vol. d'az. 15 cc. 4 à 13° et 753,6 mm. N o/o 5,29; calculé pour $C^{17}H^{27}O^2N$: N o/o 5,05.

Le phényluréthane du dipropylisopropylcarbinol fond à 71-72°, mélangé au produit préparé il en abaisse le point de fusion à 65°.

La portion examinée contient donc du *tripropylcarbinol*.

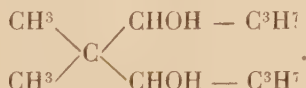
Résidu non distillé. — Nous avons vu qu'il donnait avec la potasse alcoolique, après acidulation et entraînement par la vapeur d'eau, de l'acide isobutyrique.

Une nouvelle portion de ce résidu, acidulée par l'acide chlorhydrique après saponification et évaporée à sec dans le vide, donne un acide solide fondant à 182° et perdant CO^2 à ce moment. Ces caractères sont ceux de l'acide diméthylmalonique provenant d'un petit excès d'éther non transformé.

La partie insoluble dans les alcalis, reprise par l'éther, donne une masse cristalline confuse, qu'on essore sur une assiette poreuse. On obtient ainsi un corps fondant à 73° et bouillant à $150\text{--}152^{\circ}$ sous 18 mm. Ces cristaux se subliment facilement.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3204, CO^2 0 g. 8292, H^2O 0 g. 3769; trouvé : C 0/o 70,56, H 0/o 13,05; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{24}\text{O}^2$: C 0/o 70,21, H 0/o 12,75.

J'établirai plus loin que ce produit répond à la formule



*Diméthylmalonate d'éthyle et bromure de
propylmagnésium.*

J'ai obtenu ici des produits beaucoup moins nombreux que dans l'opération précédente.

L'addition de l'éther au magnésien refroidi à -15° , ne produit aucune effervescence, mais à la température ordinaire, la réaction s'amorce et un violent dégagement gazeux se produit. Le gaz recueilli contient 71,5 0/o de propylène.

On termine comme on a coutume de le faire et distille dans le vide, sous 25 mm., en employant pour condenser les produits de la réaction, un serpentín refroidi à -15° .

On recueille jusqu'à 90° quelques gouttes ne contenant ni isobutyrate d'éthyle ni cétone. Il passe ensuite une grosse

portion bouillant de 90 à 110° sous 18 mm., et de 130 à 176° sous la pression normale, qui contient du dipropylcarbinol, caractérisé comme il a été indiqué.

On sépare ensuite une autre fraction bouillant à 130-135° sous 18 mm. et 193-194° sous la pression normale, elle contient du tripropyl carbinol. Les dernières gouttes contenues dans le réfrigérant cristallisent par refroidissement; elles sont constituées par le glycol déjà décrit et qui se trouve en abondance dans la fraction suivante, passant de 145 à 155° sous 22 mm.

J'ai obtenu dans une seule opération 5 g. de ce glycol, quantité à peine récoltée dans six préparations avec le chlorure de propyl-magnésium.

J'ai employé pour 65 g. d'éther diméthylmalonique, 52 g. de magnésium et 275 g. de bromure de propyle, ce qui correspond à un peu plus de 5 molécules de magnésien pour une molécule d'éther.

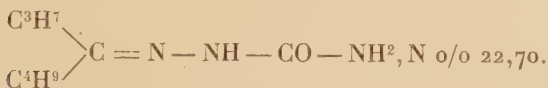
Discussion des résultats obtenus.

La séparation de la propylisopropylcétone et de la dipropylcétone, par cristallisations fractionnées des semicarbazones pouvant prêter à quelques critiques; j'ai essayé l'action du chlorure d'isobutyl-magnésium sur le diméthylmalonate d'éthyle.

On doit obtenir, dans ces conditions, la diisobutylcétone et l'isopropylisobutylcétone, dont les semicarbazones sont différentes, comme propriétés et comme composition.

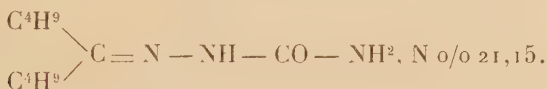
Je n'entre pas dans le détail du traitement, me bornant à indiquer que les fractions bouillant de 150° à 170° et de 170° à 180° donnent chacune avec la semicarbazide, une semicarbazone. On purifie ces corps par cristallisation dans l'alcool. La première fraction donne une semicarbazone fondant à 138-139°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2050 ; vol. d'Az., 40 cc. 2 à 15° et 763,9 mm.; trouvé : N o/o 22,91 ; calculé pour :



La deuxième fraction donne une semicarbazone fondant à 119°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 19,30 ; vol. d'Az.: 35 cc. à 16°, 754,7 mm.; trouvé : N o/o 21,15 ; calculé pour :



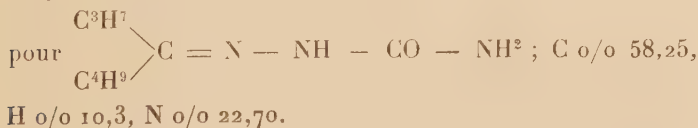
La diisobutylcétone bouillant à 164-168° donne une semicarbazone ayant ce point de fusion.

Je n'ai pas trouvé décrite, la semicarbazone de l'isopropylisobutylcétone. J'ai préparé ce corps par la méthode de M. Blaise (1) en condensant le chlorure d'isobutyryle sur l'iodure de zinc isobutyle. J'ai suivi les indications générales données par cet auteur ; l'opération se fait normalement, mais la séparation de la cétone qui bout à 140-145° d'avec le toluène est pénible et nécessite plusieurs rectifications. Le rendement est de 60 o/o.

Cette cétone donne une semicarbazone fondant à 139-140°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1908, CO² 0 g. 4062, H²O 0 g. 1747 ; trouvé : C o/o 58,2, H o/o 10,2.

Dosage d'azote. — Subst. : 0 g. 1525, vol. d'Az. 30 cc. 8 à 17° et à 15°5 et 748,8 mm. ; trouvé : N o/o 22,93 ; calculé



(1) BLAISE, *Bull. Soc. Chim.* (4)-9-1.

Le mélange des deux semicarbazones fondant à 139° , il y a donc bien identité.

L'action du chlorure d'isobutylmagnésium sur le diméthylmalonate d'éthyle conduit donc bien au résultat prévu, formation de diisobutylcétone et de isopropylisobutylcétone.

*Constitution du glycol bouillant à $150-152^{\circ}$ sous 18 mm.
et fondant à 73° .*

L'analyse assigne à ce corps la formule d'un glycol bicondaire, on doit donc obtenir par oxydation une β dicétone bisubstituée susceptible de donner une disemicarbazone.

Oxydation chromique du glycol

J'ai employé glycol, 1,5 g. en solution dans 10 g. acide acétique à 8° . J'ai préparé d'autre part, une solution de 1 g. 20 d'acide chromique dans 10 cc. d'acide acétique à 8° .

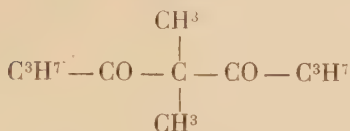
Les deux solutions sont mélangées ensuite; la température s'élève à peine, on termine en chauffant 10 minutes au bain-marie.

La solution froide étendue d'eau est épuisée directement à l'éther à quatre reprises. La couche éthérée, lavée au carbonate de soude puis séchée et évaporée au bain-marie, donne un résidu ayant l'odeur caractéristique des β dicétones.

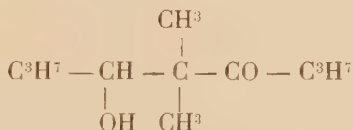
Ce résidu mis en solution dans l'alcool est additionné d'acétate de semicarbazide, au bout de quelques heures il précipite un produit cristallisé, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et fondant à 217° .

Analyse. — Subst. : 0 g. 1202 : vol. d'Az. 28cc.1 à 12° et 766,1 mm. ; N 0/o 27,85 ; calculé pour $C^{15}H^{26}O^2N^6$: N 0/o 28,45.

Synthèse du diméthyl dibutyrylméthane



J'ai essayé, sans succès, de condenser le chlorure de diméthylmalonyle et l'iodure de zinc propyle. Je n'ai pas réussi davantage à faire la cétone alcool :



en condensant l'aldéhyde *n* butyrique et la propylisopropylcétone en présence de cyanure de potassium. J'ai dû préparer le dibutyrylméthane et le méthyler deux fois, de manière à obtenir la β dicétone cherchée.

Dibutyrylméthane $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^3\text{H}^7$.

Il a été obtenu en condensant la méthylpropylcétone et le butyrate d'éthyle en présence de sodium ou d'éthylate de sodium : quel que soit le mode opératoire employé, le rendement est déplorable, l'isobutyrate d'éthyle se condensant déjà sous l'influence du sodium.

Ce qui réussit le moins mal est de faire tomber goutte à goutte le mélange de 10 g. de cétone et de 15 g. d'éther, sur du sodium en fils (5 g.) placé dans un ballon refroidi au moyen de glace et de sel. La réaction, vive au début, se calme rapidement ; on laisse en contact 24 heures et on termine en chauffant au bain-marie. La masse refroidie est versée dans l'eau glacée. La solution aqueuse épuisée à l'éther est additionnée d'acide acétique jusqu'à réaction acide, puis on

ajoute une solution saturée d'acétate de cuivre, il se forme ainsi la combinaison cuivrique de la β dicétone. On lave cette combinaison à l'eau, on l'essore à la presse et la purifie par cristallisation dans l'alcool à 70°. Ce sel de cuivre fond à 157-158°.

Analyse. — Subst. : 1 g. 007, Cu. 0 g. 1803 ; Cu o/o 16,87. calculé pour $C^{18}H^{30}O^4Cu$: Cu o/o 17,00.

Le sel de cuivre ainsi préparé est mis en suspension dans l'éther, et traité par l'acide chlorhydrique à 20 o/o jusqu'à décoloration de l'éther. On décante, lave à l'eau, sèche et distille.

Le dibutyrylméthane bout à 96°-98° sous 21 mm

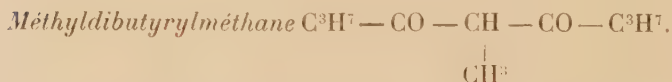
Le rendement est de 90 o/o à partir de la combinaison cuivrique et de 2 o/o à peine à partir du butyrate d'éthyle et de la propylméthylcétone.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3248, CO^2 0,8275, H^2O 0,2991 ; trouvé : C o/o 69,49, H o/o 10,23 ; calculé pour $C^9H^{16}O^2$: C o/o 69,25, H o/o 10,23.

Indice de réfraction $n_D = 1,46125$ à 16°5 ; densité 0,9218 à la même température.

La réfraction moléculaire est anormale : trouvée 46,45 ; calculée forme cétonique 43,889, forme énolique 44,80, forme diénolique 45,781.

Les constantes ont été mesurées longtemps après la préparation du corps.



J'ai employé : alcool absolu 100 cc., sodium 3 g., ajoutant à l'éthylate ainsi préparé : dibutyrylméthane 10 gr., puis lentement 35 g. d'iodure de méthyle ; on chauffe à reflux pendant 5 heures, à 90°, sous une pression de 2 cm. de mer-

cure ; au bout de ce temps, le milieu étant encore alcalin ; on introduit 20 g. d'iodure de méthyle et chauffe 24 heures à 110° .

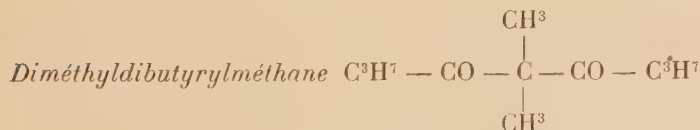
L'alcool et l'iodure de méthyle étant éliminés par distillation, on reprend par une lessive de potasse à 15 o/o, la totalité de la matière étant dissoute il n'y a donc pas formation de diméthyl dibutyrylméthane.

La solution alcaline acidulée par l'acide acétique et traitée par l'acétate de cuivre donne une combinaison cuivrique, qui, purifiée comme il a été indiqué déjà fond à $140-141^{\circ}$.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3348, Cu 0 g. 0535 ; Cu o/o 16,0 ; calculé pour $C^{20}H^{34}O^4Cu$: Cu o/o 15,85.

Le sel de cuivre décomposé par l'acide chlorhydrique à 20 o/o donne une β dicétone bouillant à $124-126^{\circ}$ sous 21 mm. Cette β dicétone colore le perchlorure de fer. Le rendement est de 54 o/o.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3357 o/o, CO^2 0 gr. 8678, H^2O 0 g. 3250 ; trouvé : C o/o 70,50, H o/o 10,75 ; calculé pour $C^{40}H^{48}O^2$: C o/o 70,50, H o/o 10,60.



J'ai employé très sensiblement le procédé de A. et Ch. Combes pour la méthylation de l'acétylacétone (¹).

J'ai préparé dans un matras la combinaison sodée du méthyl dibutyrylméthane, au moyen de 0 g. 69 de sodium ; 10 cc. alcool absolu et 5 g. 5 de β dicétone. La solution du sel de sodium de la β dicétone devient visqueuse, mais ne précipite pas ; on ajoute alors de l'éther anhydre et tournant le matras de manière à répartir la combinaison sur une

(¹) A. et Ch. COMBES, *Bulletin Soc. chim.*, 3, 7, 783.

grande surface, on chasse l'alcool et l'éther en excès, par distillation au bain-marie; on termine en chauffant dans le vide pendant 6 heures. On introduit alors 15 g. d'iodure de méthyle, scelle le matras et chauffe 4 heures à 110° puis 6 heures à $120-125^{\circ}$.

Le contenu du matras débarrassé de l'iodure de méthyle en excès est repris par l'eau alcaline qui n'enlève aucun corps susceptible de donner un sel de cuivre. La partie insoluble dans l'eau alcaline mise en solution dans l'éther, séchée et distillée, donne un produit bouillant à $129-130^{\circ}$ sous 18 mm. On obtient en partant de 10 g. 5 de β dicétone, 3 g. de β dicétone diméthylée. Rendement 20 o/o.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1921; CO_2 0 g. 5023, H_2O 0 g. 1741; trouvé : C o/o 71,13, H o/o 10,20; calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}^2$: C o/o 71,75, H o/o 10,87.

Ce corps possède l'odeur caractéristique des β dicétones, et ne donne ni précipité avec l'acétate de cuivre, ni coloration avec le perchlorure de fer; traité par l'acétate de semicarbazide, il fournit un précipité cristallin peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant et fondant à 216° .

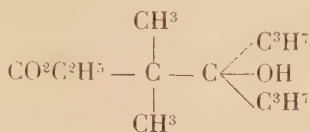
Analyse. — Subst. : 0 g. 3283; vol. d'Az. 81 cc. 2; $\text{H}^* = 757,1$; température 16° , N o/o 28,7; calculé pour la disemicarbazone $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^2\text{N}^6$, N o/o 28,4.

Cette disemicarbazone, mélangée à celle obtenue en partant du glycol bouillant à $150-152^{\circ}$ sous 18 mm. n'en fait pas varier le point de fusion.

INTERPRÉTATION DE LA RÉACTION DE L'HALOGÉNIURE DE PROPYL-MAGNÉSIUM SUR LE DIMÉTHYLMALONATE D'ÉTHYLE

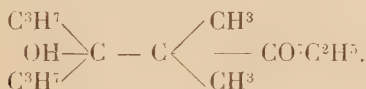
Il nous faut examiner maintenant quel mécanisme permet la formation d'isobutyrate d'éthyle, de dipropyl et de propylisopropylcétone, de tripropyl et de dipropylcarbinol.

Il peut y avoir d'abord formation de l'éther



qui en se décomposant, donnerait de l'isobutyrate d'éthyle et de la dipropylcétone. Il est facile de préparer ce corps, d'en examiner les propriétés et de le traiter par un magnésien propylique.

Préparation du dipropyloxy-pivalate d'éthyle.



J'ai suivi sensiblement le mode opératoire employé par M. Courtot ⁽¹⁾ pour la préparation du diméthylxy-pivalate d'éthyle, et fait un mélange de 25 g. dipropylcétone, 43 g. éther bromisobutyrique, 50 g. benzine sèche. Un tiers de ce liquide a été versé sur 20 g. de planure de zinc; la réaction s'amorce d'elle-même, on maintient l'ébullition constante en ajoutant petit à petit ce qui reste de mélange et on termine en chauffant un quart d'heure au bain-marie.

Le produit fractionné donne des têtes jusqu'à 123° sous 23 mm., puis une quantité considérable de matière qui, soumise à plusieurs rectifications, bout à 135-136 sous 26 mm.

Le rendement de 35 o/o, n'est pas élevé, si on le compare à ce qu'on obtient dans la préparation de l'éther diméthylxy-pivalique.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2508, CO² 0 gr. 6193, H²O 0 g. 2481; trouvé : C o/o 67,5, H o/o 11,05; calculé pour C¹³H²⁶O³ : C o/o 67,7, H o/o 11,29.

(1) COURTOT, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 36, pp. 298.

Saponifié par la potasse, ce corps donne de l'isobutyrate de potasse, et de la dipropylcétone : je n'ai pas obtenu l'acide correspondant, mais bien ses produits de coupure.

*Action du bromure de propyl-magnésium sur le
dipropyloxy-pivalate d'éthyle.*

J'ai employé : magnésium 4 g. 5, bromure de propyle 25 g., éther-sel 10 g.

Il y a élévation de température lorsqu'on ajoute l'éther-sel, et du propane se dégage.

On termine en chauffant 16 heures au bain-marie et le gaz recueilli en fin d'opération contient du propane et du propylène $\left(\frac{\text{propylène}}{\text{propane}} = 2,3 \right)$.

Lorsqu'on reprend par l'eau, on constate la présence d'un excès de magnésien. On fractionne sous 12 mm. et recueille jusqu'à 90° des têtes d'odeur agréable. Ces têtes contiennent de la propylisopropylcétone, caractérisée par sa semicarbazone fondant à 117°-118°.

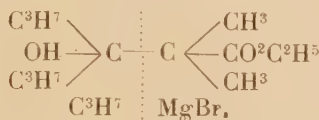
La totalité du produit restant dans le ballon distille ensuite de 90 à 92°. Le liquide distillé se combine à l'isocyanate de phényle, mais ne donne pas de produit cristallisé.

Il n'y a donc pas formation du glycol bitertiaire que la théorie faisait prévoir, il y a simplement coupure.

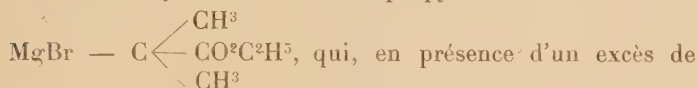
J'ai d'ailleurs séparé dans les produits de la réaction du chlorure de propyl-magnésium par le diméthylmalonate d'éthyle les fractions bouillant de 128 à 133 sous 23 mm. qui sont susceptibles de contenir le dipropyloxy-pivalate d'éthyle, l'analyse leur assigne une composition voisine du tripropylcarbinol, elles ne donnent en outre par saponification ni isobutyrate de potasse, ni dipropylcétone.

Il faut donc admettre que si l'éther de l'oxyacide se forme,

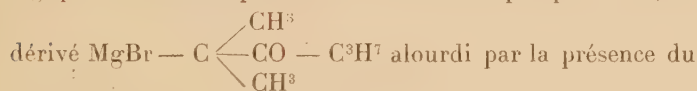
il est coupé avec addition de magnésien de la façon suivante :



en un mot, il y a formation de tripropylcarbinol et du dérivé



réactif, conduit à la propylisopropylcétone. Il semble même logique d'admettre que les choses n'iront pas plus loin, le



alourdi par la présence du résidu MgBr, étant peu capable de réagir sur un excès de réactif.

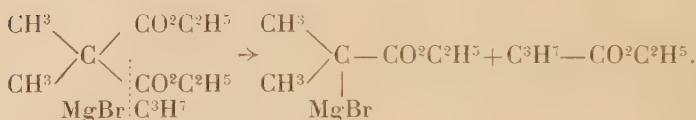
Il me faut signaler ici que Kalischew ⁽¹⁾ ayant fait réagir l'iodure de propylmagnésium sur le diméthylmalonate d'éthyle, a obtenu de la dipropylcétone et de l'éther isobutyrique. Il considère que ces corps sont les produits de dédoublement de l'éther-sel que nous venons d'étudier, il indique d'ailleurs qu'il a trouvé dans les produits acides à côté de l'acide diméthylmalonique f. 185°, un oxyacide se décomposant sans fondre à 175° en donnant de l'acide isobutyrique.

Je n'ai pas trouvé cet acide dans les produits de saponification du dipropyloxypivalate d'éthyle. Je ne crois pas en outre, que l'affirmation de ce savant, selon laquelle le dipropyloxypivalate d'éthyle ne réagirait pas sur les magnésiens, soit bien fondée; le fait de chauffer ensemble de la dipropylcétone, du bromisobutyrate d'éthyle et du zinc, et de traiter ensuite ce mélange par de l'iodure d'éthyl-magnésium,

⁽¹⁾ KALISCHEW, *Central. Blatt.*, 1914, II, 1262.

ne correspondant pas nécessairement à l'action d'un magnésien sur le dipropylxypivalate d'éthyle.

Il importe peu d'ailleurs que cet éther se forme, puisqu'il est, comme je l'ai montré, coupé avec addition de magnésien, et que, seule cette coupure permet d'expliquer la formation de tripropylcarbinol. Il est beaucoup plus simple d'admettre comme M. Grignard ⁽¹⁾ l'a fait, à propos de l'éther diméthyl-acétyl acétique, que la coupure a lieu avant toute autre réaction.



Je citerai d'ailleurs deux faits qui viennent à l'appui de cette façon de voir.

L'isobutyrate d'éthyle ajouté à une solution refroidie à -15° de chlorure de propylmagnésium donne une petite quantité de propylisopropylcétone.

Dans les mêmes conditions, le butyrate d'éthyle donne de la dipropylcétone et du dipropylcarbinol.

Si on remplace le chlorure de propyl-magnésium par le bromure, on n'obtient pas de cétones.

Il faut remarquer que nous avons obtenu les mêmes résultats à partir du diméthylmalonate d'éthyle.

Nous avons donc en réalité deux réactions :

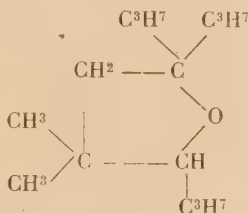
1^o Réaction de coupure conduisant au tripropylcarbinol et à son carbure de déshydratation et nécessitant 5 molécules de magnésien ;

2^o Réaction d'hydrogénation plus importante avec le bromure qu'avec le chlorure, et demandant seulement quatre molécules.

(1) GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. XIII, conférence.

CHLORURE DE PROPYLMAGNÉSIUM
ET $\alpha\alpha$ DIMÉTHYLSUCCINATE D'ÉTHYLE

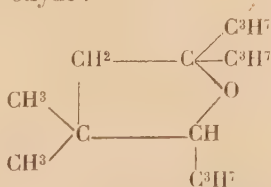
Préparation
du tripropyl 1.1.4 diméthyl 3.3 tétrahydrofurfurane



J'ai fait réagir sur un magnésien préparé avec : magnésium 22 g., chlorure de propyle 85 g. et refroidi à -15° , 25 g. de $\alpha\alpha$ diméthylsuccinate d'éthyle. Il se produit une vive réaction, un gaz se dégage ($\frac{\text{propylène}}{\text{propane}} = 3,1$). On termine en chauffant 4 heures à reflux et reprend comme on a coutume de le faire. La masse privée d'éther ne cristallise pas, même après refroidissement à -50° ; on distille alors dans le vide et recueille 15 g. d'un produit bouillant à 114° - 118° sous 15 mm. Il passe ensuite quelques grammes jusqu'à 180° , et il reste dans le ballon un résidu visqueux, incristalisable, qui n'a pas été examiné.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2998, CO_2 0 g. 8704, H_2O 0 g. 3371 ; trouvé : C 0/o 79,15, H 0/o 12,50.

Le corps dont la composition se rapproche le plus de ces chiffres est l'éther-oxyde :



C 0/o 79,6, H 0/o 13,3.

La substance obtenue n'est pas absolument pure, elle abandonne par évaporation à l'air, de petits cristaux se sublimant facilement dans le vide ; et réagit sur l'iodure de méthylmagnésium en donnant une petite quantité de méthane, provenant sans doute d'un corps à fonction alcool.

Les rendements varient de 56 à 62 o/o.

Indice de réfraction à 18° $n_D = 1,4531$, densité à la même température 0,8629.

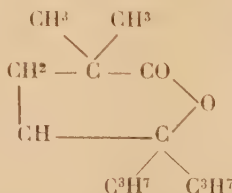
Réfraction moléculaire mesurée : 70,77, calculée pour l'éther oxyde : 70,728.

Houben et Hahn⁽¹⁾ ont obtenu à partir de l'anhydride succinique et du bromure d'éthyle magnésium, un tétra-éthyltétrahydrofurfurane, M. Valeur a également préparé un tétraphényltétrahydrofurfurane dans des conditions analogues⁽²⁾. Je n'ai pas réussi à fixer le chlorure d'acétyle sur cet oxyde, les teneurs en chlore des dérivés obtenus étant toujours bien inférieures à ce que la théorie exige.

Les eaux magnésiennes résultant de cette préparation, neutralisées par l'acide sulfurique, ne contiennent aucun produit organique soluble, Je ne pense donc pas que le glycol correspondant à l'éther oxyde se fasse dans cette réaction.

BROMURE DE PROPYL-MAGNÉSIUM ET $\alpha\alpha$ DIMÉTHYLGLUTARATE D'ÉTHYLE

Préparation de l' $\alpha\alpha$ diméthyl $\delta\delta$ dipropylvalérolactone



(1) HOUBEN et HAHN, *D. Chem. G.*, XLI, 1580.

(2) VALEUR, *C. R.*, t. CXXXVI, p. 694.

J'ai fait réagir sur le magnésien provenant de 15 g. de magnésium et 80 g. de bromure de propyle, 27 g. d'éther $\alpha\alpha$ diméthylglutarique. La température s'élève à peine, et l'on chauffe 20 heures au bain-marie pour achever la réaction. Le dégagement gazeux est très faible et il y a formation d'une trace seulement de propylène.

On constate à la reprise par l'eau, qu'il reste du dérivé magnésien. On saponifie par la potasse alcoolique, chasse l'alcool, et obtient un produit entièrement soluble dans l'eau.

L'alcali introduit est alors neutralisé exactement par l'acide sulfurique, et il se sépare une huile insoluble qu'on enlève par l'éther. On agite à plusieurs reprises la solution éthérée avec du bicarbonate de potasse; l'huile ainsi séparée des produits acides est distillée dans le vide.

Il passe d'abord de faibles têtes, bouillant de 138° à 153° sous 16 mm., puis une portion importante, bouillant de 153° à 160° sous 16 mm.; au-dessus de ce point, le thermomètre monte d'une façon constante.

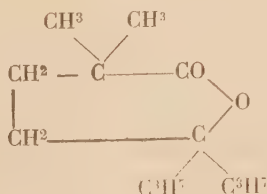
La fraction 153° - 160° sous 16 mm., rectifiée à nouveau, distille de 153° à 157° sous 16 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 1778, H^2O 0 g. 1780, CO_2 0 g. 4811; C 0/o 73,7, H 0/o, 11,12.

Calculé pour la lactone $C^{13}H^{24}O^2$: C 0/o 73,54, H 0/o 11,30.

Indice de réfraction à 18° : $n_D = 1.4585$, densité à la même température : 0,9311. Réfraction moléculaire mesurée : 62,18. Réfraction moléculaire calculée : 61,545.

Nous avons très vraisemblablement la lactone :

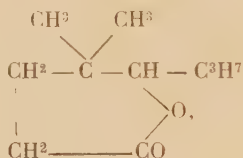


Il est assez difficile de la reproduire par une autre méthode.

Sel de baryte. — Cette lactone est soluble dans l'eau de baryte, la solution aqueuse, débarrassée de la baryte en excès par un courant d'acide carbonique, abandonne dans le vide des cristaux qui s'effleurissent rapidement.

Analyse. — Subst. : 0 g. 344, SO^4Ba 0 g. 136 ; trouvé : Ba 2,33 o/o ; calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{50}\text{O}^6\text{Ba}$: Ba 2,47 o/o.

Les portions de tête bouillant entre 138^0 et 153^0 sous 16 mm. contiennent peut-être la deuxième lactone prévue

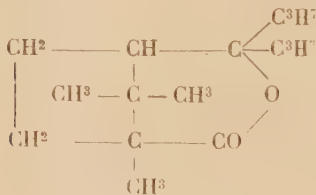


mais il n'a pas été possible de la mettre en évidence.

Ici donc a seulement réagi l'orthoéther, l'alloéther a seulement contribué à la formation de la lactone.

BROMURE DE PROPYL-MAGNÉSIUM ET CAMPHORATE NEUTRE D'ETHYLE

Préparation de la dipropylcampholactone



La façon dont se sont comportés le campholate d'éthyle et l'az diméthylglutarate d'éthyle vis-à-vis des magnésiens, fait prévoir que le carbone campholique ne réagira pas ; l'expérience le vérifie.

Un magnésien a été préparé avec magnésium 37 g., bromure de propyle 175 g. On y ajoute 73 g. de camphorate neutre d'éthyle. Une réaction vive se produit et on termine par un chauffage de 24 heures à reflux ; il se dégage très peu d'un gaz contenant seulement une trace de propylène.

A la distillation on recueille de légères têtes jusqu'à 165° sous 18 mm., puis une fraction 165°-185° qui, rectifiée, passe de 175° à 180°, et cristallise par refroidissement. Les cristaux passés à la presse et rectifiés, bouillent de 177° à 180° sous 18 mm., fondent à 58°.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2818, H²O 0 g. 2824, CO² 0 g. 7863 ; trouvé : C 0/0 76,05, H 0/0 11,13 ; calculé pour C¹⁶H²⁸O² : C 0/0 76,25, H 0/0 11,12.

Cette lactone est soluble dans les alcalis ; la solution alcaline traitée par l'acide chlorhydrique précipite un corps blanc qui ne tarde pas à devenir visqueux.

Analyse. — Subst. : 0 g. 2970, CO² 0 g. 7986, H²O 0 g. 2880 ; trouvé : C 0/0 73, H 0/0 10,8.

Ces chiffres sont compris entre ceux correspondant à la lactone et à l'acide, nous avons donc un mélange de ces deux corps.

Sel de cuivre. — Le sel de potasse traité par l'acétate de cuivre, donne un précipité bleu, soluble dans la benzine. La solution benzénique donne par évaporation un résidu vitreux qui, séché dans le vide à 110°, a été analysé.

Analyse. — Subst. : 0 g. 800, Cu 0 g. 0818 ; Cu 0/0 10,25 ; calculé pour C³²H⁵⁸O⁶Cu : Cu 0/0 10,80.

Les parties absorbées par l'assiette poreuse laissent un résidu insaponifiable dont l'étude sera poursuivie.

Ici donc le carbone fort a seul réagi. La réaction est donc entièrement comparable à celle que Komppa (1) a observée

(1) KOMPPA, *D. Chem. G*, XLI, 1039-1044.

avec l'iodure de méthylmagnésium et l'anhydride camphorique, à ce que Shibata ⁽¹⁾ a obtenu dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anhydride camphorique.

CHAPITRE III

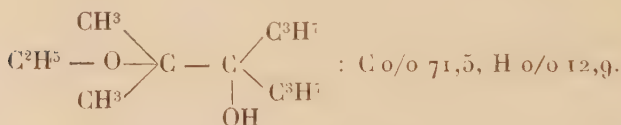
INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS OXYGÉNÉES SUR LA MARCHÉ DE LA RÉACTION

Diméthyléthoxyacétate d'éthyle et chlorure de propyl-magnésium

J'ai ajouté à un magnésien préparé avec : chlorure de propyle 75 g., magnésium 23 g., 49 g. d'éthoxydiméthylacétate d'éthyle. Cet éther a été préparé à partir de l'acide que M. Blaise a bien voulu me donner.

Il ne se produit aucun dégagement gazeux et il y a, comme on le constate à la reprise par l'eau, un excès de magnésien. On fractionne et recueille la presque totalité du produit à 118°-122° sous 35 mm.

Analyse. — Subst. : 0 g. 3165, H²O 0 g. 3583, CO² 0 g. 8208; trouvé : C 0/o 71,5, H 0/o 12,60; théorie pour



Indice de réfraction à 17° : $n_D = 1,4392$, densité à la même température : 0,8864. Réfraction moléculaire : calculée 59,96, mesurée 60,54.

La réaction est donc ici tout à fait normale, il n'y a même pas production du carbure de déshydratation de l'alcool tertiaire. On sait quel parti MM. Behal et Sommelet ⁽²⁾ ont

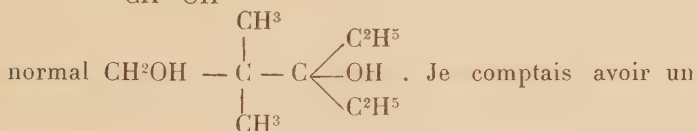
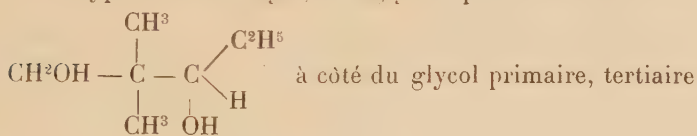
(1) SHIBATA, *Chem. Soc.*, XCVII, 1239.

(2) BEHAL et SOMMELET, *C. R.*, CXXXVIII, 89.

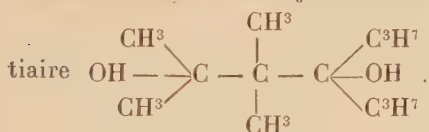
tiré de la préparation de ces éthers-oxydes de glycols α primaires tertiaires.

Chlorure de propyl-magnésium et diméthoxypropionate d'éthyle

J'ai déjà indiqué que M. Letellier ⁽¹⁾ a obtenu, à partir de l'oxypivalate d'éthyle, un glycol primaire secondaire



résultat analogue, mais je n'ai obtenu que le glycol biter-



Je pense que ce résultat est dû à ce fait que j'ai employé le chlorure de propylmagnésium qui agit moins facilement comme réducteur que l'iodure correspondant. Il y a, en outre, coupure sous l'influence du magnésien.

Voici dans quelles conditions j'ai opéré : le magnésien a été préparé avec chlorure de propyle 82 g., magnésium 25 g. L'addition de l'éther provoque une vive réaction. Les gaz dégagés contiennent seulement 11 o/o de propylène. Il y a formation d'un abondant précipité.

A la distillation on recueille jusqu'à 130°, sous 32 mm., des produits liquides contenant un mélange de cétones. La masse restée dans le ballon cristallise par refroidissement, on l'essore et on fait une série de cristallisations fractionnées

(1) LETELLIER, *loc. cit.*

dans l'alcool. Tous les produits obtenus fondent à 91°. Il y a donc bien formation d'un seul et même corps.

Analyse. — Poids de matière 0 g. 3066, poids de CO² 0 g. 7910, poids de H²O 0 g. 3471. Trouvé : C 0/0 71,80,

H 0/0 12,81. Calculé pour

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}^3 \searrow \\
 \text{OH} \rightarrow \text{C} - \text{C} - \text{C} \searrow \text{C}^3\text{H}^7 \\
 \text{CH}^3 \nearrow \quad | \quad \nearrow \text{OH} \quad \searrow \text{C}^3\text{H}^7 \\
 \quad \quad \text{CH}^3
 \end{array}$$

C 0/0 72,25, H 0/0 12,65.

Je signalerai pour mémoire, l'action du bromure de propyl-magnésium sur le dipropyloxyvalate d'éthyle, action que j'ai examinée précédemment ; il y a simplement coupure sans formation de glycol bitertiaire.

Il semble donc bien que l'introduction d'une fonction éther oxyde ou alcool maintienne à la réaction son caractère normal.

CONCLUSIONS

On peut déduire de l'ensemble de ces faits les conclusions suivantes :

Les magnésiens aliphatiques à chaîne normale en C³ et C⁴ et les magnésiens éthyliques, donnent avec les éthers-sels αα bisubstitués des alcools secondaires, au lieu d'alcools tertiaires, produits normaux de cette réaction.

Cette action est plus marquée avec les dérivés iodés qu'avec les dérivés bromés ou chlorés, elle se fait, en général, assez lentement.

Les éthers-sels d'acides bibasiques αα bisubstitués se comportent de façon variable.

L'éther diméthylmalonique donne une petite quantité d'un glycol bisecondaire, mais il y a surtout coupure avec addition de magnésien.

L'éther αα diméthylsuccinique donne l'éther oxyde d'un glycol secondaire-tertiaire.

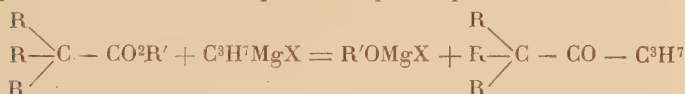
Les éthers αα diméthylglutarique et camphorique donnent

à peu près exclusivement la lactone correspondant à l'ortho-éther qui, seul, est transformé en alcool tertiaire.

La substitution d'un résidu de carbure, par une fonction éther-oxyde ou alcool, maintient à la réaction son caractère normal, il y a formation d'alcool tertiaire.

Nous pouvons remarquer, en outre, que les cétones $\alpha\alpha$ bi-substituées réagissent sur les magnésiens considérés avec une vitesse convenable et donnent avec d'excellents rendements les alcools secondaires correspondants. Les éthers-sels du même type réagissent au contraire avec une extrême lenteur et les rendements en alcools secondaires sont loin d'être quantitatifs.

Cela est dû, vraisemblablement, à ce que la première partie de la réaction représentée par l'équation :



ne s'effectue qu'avec une vitesse très faible; aussi suis-je porté à la comparer à la saponification des éthers d'acides à carbone tertiaire. En accord avec cette manière de voir je pense que les anhydrides doivent réagir plus rapidement que les éthers-sels.

Dans le même ordre d'idées, la vitesse de réaction dépend, lorsqu'on emploie les éthers-sels, du composé $\text{R}'\text{OMgX}$ formé, en d'autres termes le choix de l'alcool entrant dans l'éther-sel n'est pas un facteur à négliger.

Cette manière de voir est comparable à celle que l'on peut avoir de la réduction des campholates d'éthyle et de phényle par la méthode de Bouveault et Blanc; en effet, Rupe et Lauger (1) ont montré que la réduction du campholate d'éthyle est très incomplète, alors que celle du campholate de phényle se fait avec un rendement excellent. Je me propose de rechercher s'il en est de même dans les réactions que je viens d'étudier.

(1) RUPE et LAUGER, *Helv. Chim. Acta*, III, 572, 1920.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Pouvoir rotatoire et constitution chimique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 août 1921.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

G. DE BÉVOTTE.

